ChinaXiv合作期刊

第30卷 第8期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 8
2016 年 8 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH August 2016

骨支架3D打印成型粘结机理的分子动力学研究*

柴卫红[1,2] 汪焰恩[1] 魏庆华[1] 杨明明[1,2] 李欣培[1] 魏生民[1,2]

1. 西北工业大学机电学院 西安 710072

2. 西北工业大学 现代设计与集成制造技术教育部重点实验室 西安 710072

摘 要 为了从微观分子相互作用层面研究三维打印骨支架工艺中的粉末粘结机理及本质，本文采用分子动力学的模拟仿真方法，分别从内聚能密度结合能、对关联函数、力学性能等方面对目前应用较多的PVP、PAM、PVA三种粘结剂的性能进行了研究，并将所得结果进行了分析和比较。仿真结果表明，三种粘结剂与HA相互作用模型的界面结合能的大小关系与粘结剂本身的内聚能密度大小关系一致，即PAM > PVA > PVP；粘结剂高分子与羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)的对关联函数分析表明，粘结剂与HA发生相互作用主要是通过高聚物中的极性官能基团与HA中的Ca原子、羟基发生作用形成离子键、氢键，且离子键作用强度较大；此外，三种相互作用模型各个方向的力学性能较单一HA有所降低，且相互作用模型力学性能的优劣关系为PVA/HA > PAM/HA > PVP/HA，这一结论与结合能的大小关系并不完全一致，这说明相互作用模型的力学性能与粘结剂的粘性并不存在特定的内在关系。

关键词 无机非金属材料，羟基磷灰石，分子动力学，粘结机理，力学性能

分类号 O647.11 文章编号 1005-3093(2016)08-0568-07

Molecular Dynamics Study on Bonding Mechanism of 3D Printing of Bone Scaffolds

CHAI Weihong[1,2] WANG Yan'en[1**] WEI Qinghua[1] YANG Mingming[1,2] LI Xinpei[1] WEI Shengmin[1,2]

1. Mechatronics School, Northwestern Polytechnical University, Xi' an 710072, China

2. The Key Laboratory of Contemporary Design and Integrated Manufacturing Technology, Ministry of Education, Northwestern Polytechnical University, Xi' an 710072, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51175432, the Doctor Special Science and Technological Funding of the China Ministry of Education No. 20116102110046, Fundamental Research Funds for the Central Universities No. 3102014JCS05007, and Key Industrial Science and Technology Projects of Shaanxi No.2015GY047.

Manuscript received December 21, 2015; in revised form March 2, 2016.

**To whom correspondence should be adressed, Tel: (029)88493232-329, E-mail: wangyanen@nwpu.edu.cn

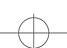
ABSTRACT In order to understand the bonding mechanism of hydroxyapatite (HA) particles for the 3D printedbone scaffolds with binders, the performance of three commercial binders i.e.PVP, PAM andPVA-was studied by means of molecular dynamics simulationin terms of cohesive energy density, binding energy and pair correlation function g(r), as well as mechanical properties. The results revealed that the relationship of the binding energies between the HA surface with the three binders is consistent with their cohesive energy densities, i.e. PAM > PVA > PVP. The analysis of g(r) indicated that the interfacial interactionof HA and binders could mainly be attributed to the ionic bonds and hydrogen bonds which formed between the polar atoms, functional groups in binder polymer and the Ca, -OH in HA, and the strength of

* 国家自然科学基金51175432，教育部高校博士点专项科研基金20116102110046，中央高校基础研究基金资助项目3102014JCS05007和陕西省工业科技攻关项目2015GY047。

2015年12月21日收到初稿；2016年3月2日收到修改稿。

本文联系人：汪焰恩

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.749



chinaXiv:202303.10700v1

ChinaXiv合作期刊

ionic bonds is larger. TheYoung's modulus for the three interaction types of binders/HA can be ranked as the following sequence: PVA/HA > PAM/HA >PVP/HA, which are all inferior to that of the single HA. This conclusion is not completely consistent with the ranking of the relevant binding energies, which means that there is no specific intrinsic relation between the mechanical properties of the three binding types and the related viscidity of binders.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, hydroxyapatite, molecular dynamics, bonding mechanism, mechanical properities

chinaXiv:202303.10700v1

羟基磷灰石是动物、人体牙齿和骨骼的主要无机盐成分[1], 该材料的结构类似于天然骨组织, 有着良好的机械性能、生物活性、生物相容性、骨传导性, 无毒性、化学性质稳定, 植入体内不易引起炎症和免疫反应[2], 可以作为骨移植材料的基本组成成分, 是一种最具潜力的人体骨组织替换修复材料, 在骨组织工程研究中得到了广泛的应用[3-5]。

目前羟基磷灰石骨支架材料的制备还都是采用较为传统的方法, 不仅操作复杂、效率低, 还无法满足病患对骨支架材料的个性化需求。随着先进制造技术的不断发展, 出现了基于计算机辅助设计和制造的粉末粘结三维打印快速成型技术(Three-Dimensional printing, 3DP), 该技术通过基于微滴喷射原理的三维打印设备喷射液滴沉积于粉床而使粉材粘结成型[6], 具有操作简单、可靠性高、成型速度快以及环境适应性好等优点, 在产品的开发及小批量生产中具有广阔的应用前景[7-8], 特别是在骨支架制备方面已得到了成熟的应用[9-11]。而在粉末粘结三维打印骨支架的制备过程中, 液滴与粉末的相互作用决定了骨支架制件的微观结构和宏观机械性能[12], 因此在HA骨支架的制备过程中粘结剂的合理选取显得尤为关键。粘结剂不仅需要满足对材料微观结构、机械性能要求, 还必须是安全无毒、对HA无污染, 目前应用较多的是医用生物胶水(α-氰基丙稀酸酯类), 但医用胶水的成本过高、容易破坏骨支架的部分微观结构, 并不适合在骨支架材料生产中大量使用。所以普遍采用的方法是先用其它胶水来制备骨支架的雏形, 然后用医用胶水对所制备的骨支架雏形进行加固处理, 以提高其机械性能。目前使用最多的是聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)、聚丙烯酰胺(PAM)以及聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)三种胶水, 这3种胶水具有优良的生物惰性、生物相容性和良好的综合性能, 能很好地满足粘结剂对HA无污染的要求。

PAM、PVA、PVP三种高分子材料在很多研究中都是作为水凝胶、薄膜主体材料来进行研究的, 对其粘结行为的研究鲜有报道。所以本文欲通过分子动力学的基本理论方法对PVP、PAM以及PVA在HA界面的粘结行为进行深入研究, 从分子相互作用的角度阐述胶水在HA表面的粘结机理及本质, 并将材料的各项性能参数进行相互比较, 分析、总结3种胶水的部分性能, 为快速成型骨支架制备工艺的深入研究以及胶水的选取提供可靠的理论依据。

1 模型的建立与模拟方法

1.1 模型的构建

首先, 根据PVP、PAM、PVA的分子结构式, 通过Materials Studio软件包(Accelrys, San Diego, CA)中的Visualizer模块分别构建PVP、PAM、PVA高分子链, 端基碳原子加氢以达到饱和。为了使所建模型之间形成对照, PVP、PAM、PVA高分子链聚合度的选取应使得其分子量接近相等, 同时三种粘结剂高分子聚合度(分子链中所含重复单体数目)的选取必须满足高分子聚合度的最小要求, 即能够代表高分子的最小重复单元数。本文通过计算, 在满足上述条件下, 将PVP、PAM、PVA三种高聚物的聚合度分别取为20、31、50。采用Smart Minimizer方法对其进行优化, 然后利用Amorphous Cell模块分别构建三种高分子材料的无定型晶胞模型。为了减少尺寸效应, 而又不至于使计算量过大, 每个无定型晶胞含2条高聚物链, 所对应的晶胞参数如表1所示; 此外, 根据HA的晶格参数, 构建HA的单元体晶胞模型, 所建

表1 聚合物无定型晶胞的详细参数

Table 1 Detail parameters of amorphous cells for polymers

System	Number of repeat units	Number of chains	Number of atoms	Initial density/g×cm^{-3}	Finial density /g×cm^{-3}
PVP	20	2	684	0.6	1.201
PAM	31	2	624	0.6	1.316
PVA	50	2	704	0.6	1.265

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.10700v1

单元体晶胞模型的晶胞参数为: a=b=0.9432 nm, c=0.6881 nm, α=β=90°, γ=120°[13]。鉴于HA是一种各向异性材料, 本文只选取其原子密度最大的一个平面构建超级晶胞模型[14], 即最具代表性的HA(110)平面。因此, 截取HA单晶胞(110)平面, 重新构建超级晶胞, 所建超级晶胞的晶胞参数为a=3.2 nm, b=2.0 nm, c=1.1 nm, α=β=γ=90°。最后通过Build Layers模块构建高聚物与HA(110)的相互作用模型。

1.2 MD模拟细节

无论是粘结剂的无定型晶胞, 还是其与HA界面的相互作用模型, 在进行数值分析之前, 都必须使其达到平衡状态, 即能量最小状态, 这关系到模拟结果的准确性。分子动力学模拟具体包括以下2个段:

(1) 平衡模拟阶段, 该过程首先选用的是NVT系综, 温度设为298 K, 模拟时间设置为60 ps, 以使体系达到松弛。而后再在NPT系综下, 将压强设置为1 bar, 温度设置为298 K, 模拟时间为100 ps, 以使体系达到最终的平衡构象。

(2) 分析模拟阶段: 在平衡模拟的基础上, 通过NVT系综分子动力学模拟, 模拟时间设置为80 ps, 并将其中的后30 ps的轨迹文件用于数值分析。

分子动力学过程都是在COMPASS力场下进行的, 采用Andeson恒温器[15], 用Velocity Verlet积分法求解牛顿运动方程, 原子初始速度按Boltzmann随机分布方法确定。计算采用的时间步长为1 fs, 模拟过程中每500步记录一次体系的轨迹。模拟过程中Vander Waals和Coulomb分别按Atom based[16]和Ewald[17]方法计算, 截断半径为0.95 nm, 样条宽度取0.1 nm, 缓冲宽度取0.05 nm, 温度设置为298 K。

1.3 平衡结构

体系的平衡可由温度和能量同时到达平衡予以确定。通常当温度和能量在5%~10%范围内波动即可认为体系已达到平衡。本研究的所有计算都是在体系达到平衡的条件下进行的。经MD模拟, 得到了三种高分子材料与HA(110)的界面相互作用的平衡结构模型, 如图1所示。其中紫色为高聚物的碳主链, 灰色为体系中主链碳原子外的碳原子, 红色为原子氧, 乳白色为氢原子, 蓝色为氮原子, 紫色为磷原子, 绿色为钙原子。

2 结果与讨论

2.1 内聚能密度与分子链聚合度的选取

真实的高分子链所含原子个数成千上万, 在模拟过程中构建一条真实的高分子链是不切实际的, 这是由计算能力的客观因素所决定的。因此, 高分子链聚合度的选取是模拟成功的关键, 高分子链所含单元体个数既不能超出计算量的上限, 还必须能够代表高分子的性质。内聚能密度(Cohesive Energy Density, CED)是表征高分子材料的一个重要参数, 是对物质分子间相互作用力大小的度量, 凡与物质间相互作用有关的性质和物性属性与内聚能密度都具有内在联系, 如物质的溶解性、相容性、汽化热等, 其表达式如下:

$$\mathrm{CED}=\frac{E_{\mathrm{coh}}}{v} \tag{1}$$

式中E_{coh}是指内聚能, v为物质的量混合体积。而重复单元体个数与高聚物的内聚能存在一定的关系, 即随着重复单元体个数的增加, 高分子链的CED趋于定值, 所以可以根据高分子链聚合度与内聚能密度的关系来确定代表真实高分子链的最小链长。

为了选取合适的高分子聚合度, 本文构建了含不同聚合度的PVP、PAM、PVA分子链模型, 并对其无定型晶胞进行了MD模拟, 计算得到了不同聚合度高分子链的内聚能密度, 图2为内聚能密度与高分子聚合度的关系。

通过内聚能密度与聚合度的关系图, 可见PVP、PAM的聚合度超过20后, 内聚能密度就趋于稳定, 而PVA则要超过30才能趋于稳定。而本文为了对三种材料进行对比, 同时权衡计算能力, 最终将

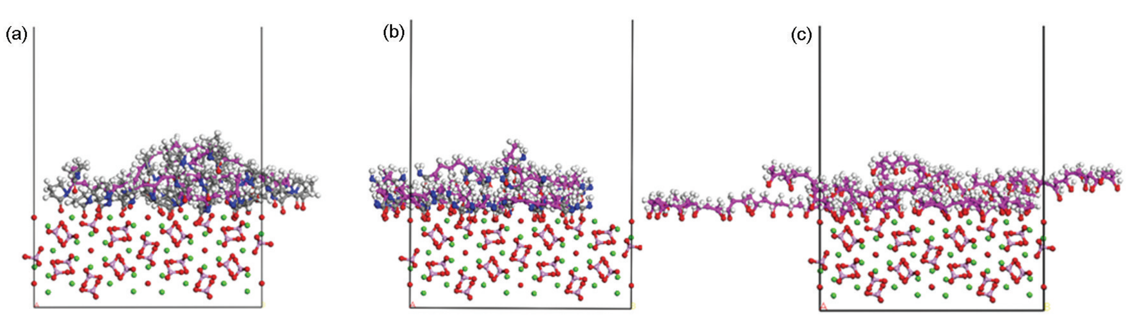


图1 三种粘结剂与HA界面相互作用模型的平衡结构

Fig.1 Equilibrium structures of binder/HA interfacial interaction models. (a) PVP/HA(110) interaction model; (b) PAM/HA(110) interaction model; (c) PVA/HA(110) interaction model

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.10700v1

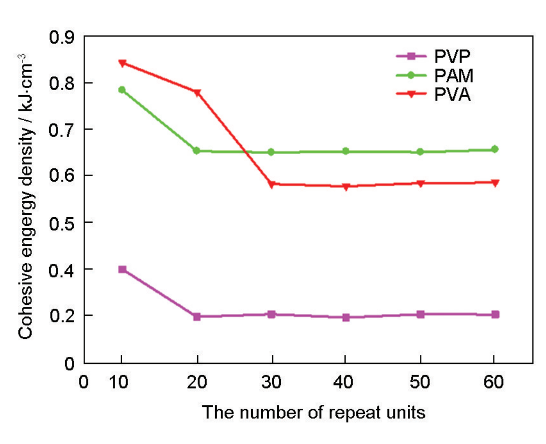


图2 内聚能密度随聚合度的变化

Fig.2 CED *vs* repeat unit number

PVP、PAM、PVA的聚合度取为20、31、50, 即单链的分子量相近。此外通过比较三种高聚物稳定时的CED, 其大小关系为PAM>PVA>PVP; 而CED的大小可以反映物质的稳定性以及其内部分子间相互作用的强弱, 即内聚能密度越大物质的稳定性、内部相互作用力也就越大, 所以高聚物体系的稳定性及其内部相互作用的强弱关系为PAM>PVA> PVP。

2.2 结合能

高聚物与HA(110)界面的结合能是高聚物分子与HA界面分子相互作用力大小的一个量化, 可以反映出高聚物粘结剂与HA表面的粘结作用力大小, 是粘结剂的一个重要参数。其表达式如下:

$$E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}} = -(E_{\text{total}} - E_{\text{Polymer}} - E_{\text{HA}}) \qquad (2)$$

式中, E_{total}、E_{Polymer}、$E_{\text{HA(110)}}$ 分别表示高聚物与HA相互作用体系、高聚物、HA(110)的能量。通过对PVP/HA(110)、PAM/HA(110)、PVA/HA(110)的相互作用平衡体系进行MD模拟计算, 所得到的结合能如表2所示:

由表2数据可见, PVP、PAM、PVA三种粘结剂高分子材料在HA表面的结合能大小关系为PAM>PVA>PVP。说明这三种粘结剂与HA界面粘合力的大小关系为PAM>PVA>PVP, 即PAM对HA界面的粘结力相对最强。而组分间结合能的大小是界面分子相互作用力的反映, 结合能越大, 产生的分子间相互作用力越大, 这与内聚能密度的大小关系相一致。导致上述结果的最根本原因是因为相同质量的三种粘结剂所含有的官能基团的极性、数目不等, 1条PVP链含有20个羰基(-C=O), 1条PVA链含有50个羟基(-OH), 而1条PAM链则含有31个酰胺基(-NH2)、31个羰基(-C=O)。

2.3 对关联函数分析

为了进一步阐述粘结剂与HA界面间粘结机理及本质, 本文对三种粘结剂与HA界面相互作用体系的平衡结构进行对关联函数(Pair Correlation Function, PCF)分析。对关联函数 $g(r)$ 可表示在距离某一指定参考原子A为r处, B原子出现的概率, 其表达式具体如下。

$$g_{A-B}(r) = \left(\frac{n_B}{4\pi r^2 dr}\right) / \left(\frac{N_B}{v}\right) \qquad (3)$$

式中 n_B 表示在距离A原子半径为 r 的范围内B原子的数目, N_B 表示整个体系中B原子的总数, v 表示整个体系的体积。

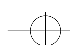
在进行对关联函数的分析之前, 首先必须对相互作用体系中的各类原子进行标记, PVP分子链中的原子类型有主链C原子、与主链C原子直接相连的H原子、N原子、与N原子构成五元环的C原子以及羰基(-C=O)O原子, 其中只需对可能与周围原子发生较强相互作用的原子进行标记, 所以将与主链C原子直接相连的H原子、N原子、羰基(-C=O)O原子依次标记为H(PVP)、N(PVP)、O(-C=O); 类似的, 在PAM中将与主链C原子直接相连的H原子、羰基(-C=O)O原子、酰胺基($-NH_2$)N原子、酰胺基H原子标记为H(PAM)、O(-C=O)、N($-NH_2$)、H($-NH_2$); 在PVA分子链中, 将羟基(-OH)O原子、羟基H原子、与主链C直接相连的H原子依次标记为O(-OH)、H(-OH)、H(PVA); 将HA中的Ca原子、磷酸根($-PO_4^{3-}$)中的O原子、H原子和羟基(-OH)中的O原子, 依次表示为Ca、O(HA_1)、H(HA)、O(HA_2); 本文分别对上述三种高聚物所标记的原子与HA中所标记的原子之间进行了对关联函数分析(图3-4), 此外还对三种粘结剂高分子C主链在HA界面的分布进行了分析(图3)。图4只给出了存在重要相互作用的 $g(r)$～r 关系。

图3为三种粘结剂高分子C主链与HA界面的对关联函数, 由图可见PVP、PAM、PVA的C主链所

表2 高聚物与HA(110)界面相互作用体系的结合能

Table 2 The binding energies between polymers and HA(110) surface (kJ/mol)

System	E_{total}	E_{ploymer}	E_{HA}	E_{bind}
PVP/HA	398067331	36773	39917761	147803
PAM/HA	39706547	58660	39917652	269765
PVA/HA	39744011	49373	39917778	223140



ChinaXiv合作期刊

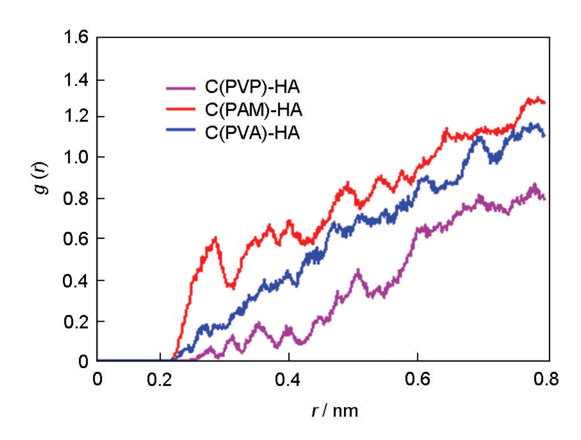


图3 主链C原子与HA界面的对关联函数

Fig.3 The PCFs between the carbon backbone and HA interface

对应的对关联函数值的大小关系为PAM>PVA>PVP, 而C主链可以在一定程度上代表整个高分子, 所以函数值的大小可以反映出粘结剂与HA界面粘合力的大小, 即相互作用力越大, 其在距离HA表面同一距离 r 处的函数值也越大。这一结论与粘结剂与HA相互作用结合能的大小关系是一致的, 进一步验证了计算结果的正确性。

分子间相互作用力一般分为化学键、氢键作用和范德华作用, 对关联函数图中0.35 nm以内的峰值主要由化学键、氢键构成, 0.35 nm以外的则主要是库伦、范德华相互作用成分[18]。图4a分析了PVP/HA界面相互作用模型中存在重要相互作用的原子间对关联函数, PVP粘结剂中的羰基(-C=O)O原子、N原子与HA中Ca原子的对关联函数的峰值位于 r=0.22 nm附近, 比Ca-O离子键键长0.239 nm、Ca-N离子键键长0.247 nm均小, 表明PVP中的羰基O原子、N原子分别与HA中的Ca原子之间形成了离子键; 此外, PVP中的羰基O原子、N原子与H(HA)原子对关联函数的峰值位于 r=0.21 nm附近, 说明它们之间主要是通过氢键发生相互作用; 而H(PVP)与O(HA2)对关联函数的峰值不是特别明显, 但是也形成了少部分氢键, 大部分是范德华作用; 由上述原子间对关联函数的峰值大小, 可以发现PVP与HA界面相互作用主要是靠PVP中的极性原子、官能团与HA界面原子形成离子键、氢键, 且离子键的作用强度最大。

图4b为PAM/HA界面相互作用的对关联函数, 由图可见, PAM中的羰基O原子、酰胺基N原子与HA中Ca原子间的对关联函数峰值分布在 r=0.22 nm附近, 说明它们之间形成了离子键; 此外, 羰基O原子、酰胺基N原子与HA中羟基H的对关联函数峰值也在氢键的作用范围之内, 说明它们之间形成了

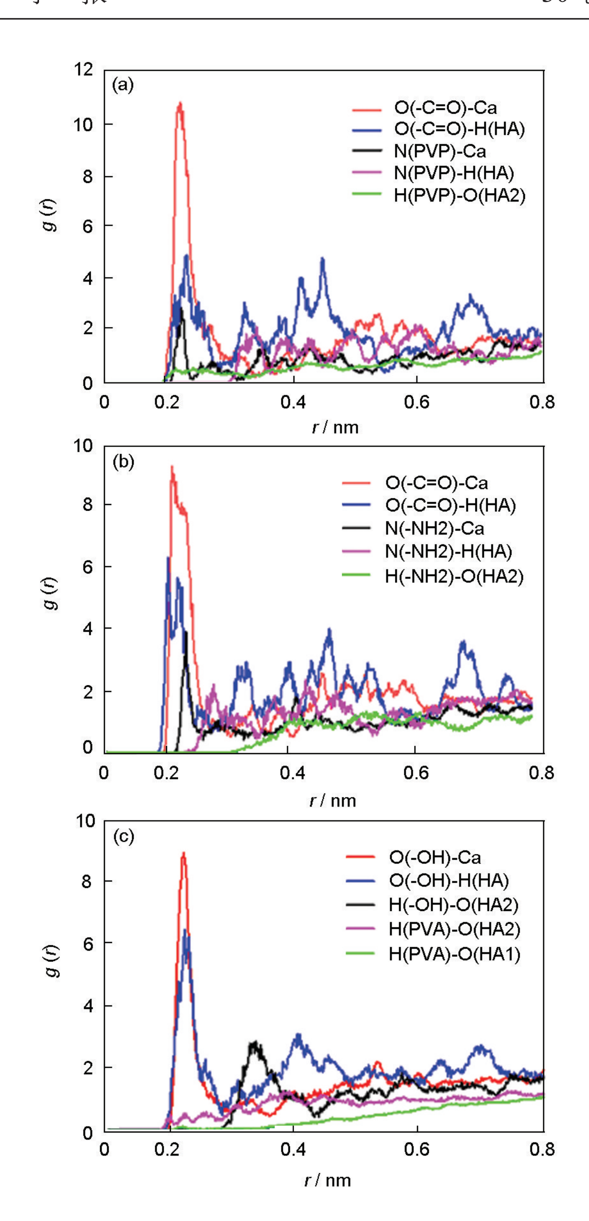


图4 粘结剂/HA界面相互作用的对关联函数

Fig.4 PCFS of binder/HA interface interaction: (a) PCFS of PVP/HA interface interaction; (b) PCFS of PAM/HA interface interaction; (c) PCFS of PVA/HA interface interaction

氢键作用; 而酰胺基H原子与HA中羟基O原子间的相互作用不是很强, 主要是发生范德华作用; 从上述原子间对关联函数的峰值大小分析可以看出PAM与HA界面相互作用主要是通过羰基O原子、酰胺基N原子与HA界面原子形成离子键、氢键, 且离子键作用强度最大, 其次是氢键作用。

图4c为PVA/HA界面相互作用的对关联函数, 由图可见PVA中羟基(-OH)O原子与HA中的Ca原子、羟基H原子间的对关联函数峰值分别处于 r=0.21~0.22 nm附近, 说明其分别形成了离子键、氢键作用; 而PVA中羟基H原子与HA中羟基O原子间的对关联函数的峰值位于 r=0.31 nm附近, 这是氢键的作用范围, 说明它们之间是通过氢键发生相互作

chinaXiv:202303.10700v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.10700v1

用; PVA中与主链C原子直接相连的H原子与HA中O原子间的相互作用很微弱, 主要是范德华作用; 比较对关联函数峰值的大小可以发现PVA与HA界面相互作用也主要是通过PVA中的羟基与HA界面原子形成离子键、氢键, 且离子键作用强度最大, 氢键次之。

所以通过对PVP、PAM、PVA三种粘结剂高分子与HA的对关联函数图像分析, 可以发现, 粘结剂与HA发生相互作用主要是通过高聚物中的极性官能基团与HA中的Ca原子、羟基发生作用形成离子键、氢键, 且离子键作用强度最大, 氢键次之。

2.4 力学性能分析

骨支架的制备过程中, 力学性能是选用粘结剂的一个重要指标, 本文应用Materials Studio软件中的Forcite模块, 对三种粘结剂与HA相互作用平衡结构X、Y、Z三个方向(Z为作用面的垂直方向)的杨氏模量进行了MD模拟计算, 其计算结果如图5所示。

由图5不难发现三种粘结剂与HA相互作用模型三个方向的杨氏模量并不一致, 存在一定差异, 这一结论与HA的各向异性相符, 即粘结剂的添加并没有改变材料的各向异性; 添加粘结剂后的相互作用模型, 其各个方向的力学性能较单一HA力学性能均有所下降, 表现最为明显的是Z方向的力学性能, 这主要与建立相互作用模型时作用面的选取有关, 即本文是在HA超级晶胞Z方向添加粘结剂; 比较三个相互作用模型的力学性能, 可以发现其力学性能存在一定的优劣关系, 力学性能最好的是PVA/HA, 其次是PAM/HA, 最低的是PVP/HA, 即PVA>PAM>PVP, 这一结论与结合能的大小关系并不完全一致, 这说明相互作用模型的力学性能与粘结剂的粘性并不存在特定的内在关系。

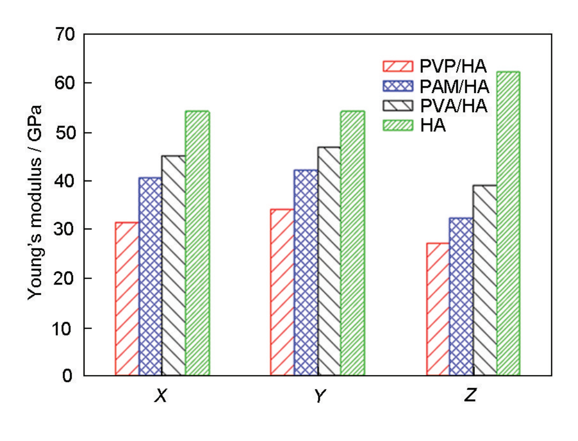


图5 相互作用模型的杨氏模量柱状图
Fig.5 Young's modulus histograms of the interaction models

3 结　论

1. 通过计算比较三种粘结剂稳定时的内聚能密度, 得出了三种材料的稳定性及其内部相互作用的强弱关系为PAM>PVA>PVP。

2. 结合能的大小是界面分子相互作用力大小的反映, 结合能越大, 分子间相互作用力就越大, 所以由结合能的大小关系得出了三种粘结剂与HA界面粘合力的大小关系, 即为PAM>PVA>PVP, 这与内聚能密度的大小关系相一致。

3. 通过对PVP、PAM、PVA三种粘结剂高分子与HA的对关联函数分析, 可以发现, 粘结剂与HA发生相互作用主要是通过高聚物中的极性官能基团与HA中的Ca原子、羟基发生作用形成离子键、氢键, 且离子键作用强度最大, 氢键次之。

4. 三种相互作用模型各个方向的力学性能较单一HA有所降低, 且Z方向尤为明显。对比三个相互作用模型的力学性能, 其粘结模型力学性能的优劣关系为PVA>PAM>PVP, 这一结论与结合能的大小关系并不完全一致, 这说明相互作用模型的力学性能与粘结剂的粘性并不存在特定的内在关系。

参 考 文 献

1 DU Chang, WANG Yingjun, Progress in the biomineralization Study of bone and enamel and biomimetic synthesis of Calcium phosphate, Journal of Inorganic Materials, **24**(5), 882(2009)
(杜　昶, 王迎军, 骨与牙釉质组织的生物矿化及磷酸钙材料仿生合成研究进展, 无机材料学报, **24**(5), 882(2009))

2 Shankar R, Singh D, Shaikh S, Singh G, Yadav A, Jain R, Bone regeneration in osseous defects using hydroxyapatite graft and the extent of ossification in osseous defects treated without graft: a comparative evaluation, Oral. Surg., **10**(2), 123(2011)

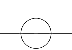
3 Saravanan S, Nethala S, Pattnaik S, Tripathi A, Moorthi A, Selvamuruqan N, Preparation, characterization and antimicrobial activity of a bio-comosite scaffold containing chitosan/nano-hydroxyapatite/nano-silver for bone tissue engineering, Int. J. Biol. Macromol., **49**(2), 188(2011)

4 Chesnutt B M, Yuan Y L, Buddington K, Haqqard W O, Bumqardner J D, Composite chitosan/ nano-hydroxypatite scaffolds induce osteocalcin production by osteoblasts in vitro and support bone formation in vivo, Tissue Eng. A, **15**(9), 2571(2009)

5 Chiu C K, Ferreira J, Luo T J, Geng H, Lin F C, Ko C C, Direct scaffolding of biomimetic hydroxyapatite- gelatin nanocomposites using aminosilane cross-linker for bone regeneration, J. Mater. Sci. Mater. Med., **23**(9), 2115(2012)

6 Sachs E, Cima M, Cornie J, Three dimensional printing: Rapid tooling and prototypes directly from a CAD model, Journal of Engineering for Industry, **114**(4), 481(1992)

7 ZHAO Huoping, FAN Zitian, YE Chunsheng, Review of research status for Three-Dimensional printing technology in rapid prototyp-



ChinaXiv合作期刊

ing of powder material, Aeronautical Manufacturing Technology, **9**, 42(2011)
(赵火平, 樊自田, 叶春生, 三维打印技术在粉末材料快速成形中的研究现状评述, 航空制造技术, **9**, 42(2011))

8 Li L H, Kommareddy K P, Pilz C, Zhou C R, Fratzl P, Manjubala I, In vitro bioactivity of bioresorbable porous polymeric scaffolds incorporating hydroxyapatite microspheres, Acta Biomaterialia, **6**, 2525(2010)

9 Zeltinger J, Sherwood J K, Graham D A, Mueller R, Griffith L G, Effects of pore size and void fraction on cellular adhesion, proliferation, and matrix deposition, Tissue Eng., **7**(5), 557(2001)

10 Lam C X F, Mo X M, Teoh, Scaffold development using 3D printing with a starch-based polymer, Mater Sci. Eng. C, **20**(1-2), 49 (2001)

11 B. Y. Tay, S. X. Zhang, M. H. Myint, Processing of polycaprolactone porous structure for scaffold development, Journal of Materials Processing Technology, **182**, 117(2007)

12 Brian Derby, Nuno Reis, Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions, MRS Bulletin, **28**(11), 815(2003)

13 Kay M L, Young R A, Crystal structure of hydroxylapatite, Nature, **204**, 1050(1964)

14 WANG Yan'en, WEI Qinghua, YANG Mingming, WEI Shengmin, Molecular dynamics simulation of mechanical properties and surface interaction for HA/NBCA, Chinese Journal of Materials Research, **28**(2), 333(2014)
(汪焰恩, 魏庆华, 杨明明, 魏生民, 羟基磷灰石/α-氰基丙烯酸正丁酯相互作用及力学性能的MD模拟, 材料研究学报, **28**(2), 333 (2014))

15 Andersen H C, Molecular dynamics simulations at constant pressure and /or temperature, Journal of Chemical Physics, **72**, 2374 (1980)

16 Tosi M P, Cohesion of ionic solids in the Born model, Solid State Physics, **16**, 1(1964)

17 Ewald P P, Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials, Annals of Physic, **64**, 253(1921)

18 WEI Qinghua, WANG Yanen, YANG Mingming, CHAI Weihong, ZHANG Yingfeng, Micro theoretical study on the compatibility and mechanical properties of polyacrylamide/polyvinyl alcohol blends, Journal of Functional Materials, **46**(15), 15069(2015)
(魏庆华, 汪焰恩, 杨明明, 柴卫红, 张映锋, 聚丙烯酰胺/聚乙烯醇共混物相容性及力学性能的微观理论研究, 功能材料, **46**(15), 15069(2015))

chinaXiv:202303.10700v1

